

УДК 676.1.022 + 668.474

Исследование процессов каталитической переработки растительного сырья в целлюлозу и ароматические оксиальдегиды

И. А. КОЗЛОВ¹, В. Н. КУЗНЕЦОВ¹, А. Ф. ГОГотов², В. А. БАВКИН³, Л. В. КАНИЦКАЯ³¹Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

E-mail: irm@icct.krsk.infotel.ru

²ОАО "Ангарская нефтехимическая компания", а/я 575, Ангарск 665805 (Россия)³Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033 (Россия)

(Поступила 23.11.2000; после доработки 23.02.2001)

Аннотация

Исследована кинетика процесса каталитической делигнификации древесины в присутствии нового катализатора КД. Получены сведения о механизме действия этого катализатора в условиях щелочной варки с применением методов ¹³C и ¹H ЯМР-спектроскопии, спектрофотометрии. Предложена схема комплексной переработки древесины в целлюлозу и ароматические оксиальдегиды, основанная на интеграции процессов каталитической делигнификации при низкой сульфидности варочного раствора и окисления лигнина молекулярным кислородом в присутствии промоторов.

ВВЕДЕНИЕ

Рациональное использование древесины предполагает увеличение ассортимента получаемых продуктов и совершенствование традиционных технологий ее переработки при снижении общих затрат на производство и уменьшении экологической нагрузки на окружающую среду.

Традиционно процессы химической переработки древесины направлены главным образом на получение целлюлозы, дрожжей и спирта [1]. Высокосернистые сульфатные процессы получения целлюлозы (в мире этим способом производится до 80 % целлюлозы) позволяют вырабатывать продукт высокого качества, но при этом образуются дурнопахнущие, токсичные и канцерогенные вещества (метилмеркаптаны (ММ), диметилдисульфиды (ДМДС), диметилсульфиды (ДМС), диоксины, сероводород и др.), представляющие большую

опасность для окружающей среды и человека [2]. Суммарное количество сернистых соединений, образующихся при получении 1 т целлюлозы, колеблется от 480 до 2200 г в пересчете на серу и зависит от уровня сульфидности варочного раствора. При изменении сульфидности варочного щелока в диапазоне от 20 до 40 % выход ММ возрастает в 1.2–1.5 раза [2]. Проблемы утилизации серосодержащих выбросов до настоящего времени не получили исчерпывающего решения. С экологической точки зрения целесообразен переход от высокосернистых сульфатных производств целлюлозы (с сульфидностью варочного раствора 25–40 %) к малосернистым (с сульфидностью 10–15 %) процессам, что приведет к уменьшению серосодержащих газовых выбросов. Известно [2, 3], что при снижении сульфидности белого щелока с 35 до 25 % наблюдается уменьшение содержания ММ в газовых выбросах на 47 %, сероводорода –

на 75 %, ДМС – на 9.6 %, а при снижении сульфидности до 15 % доля ММ уменьшается на 53 %, ДМС – на 7.1 %, ДМДС – на 69 %.

Химическая переработка древесины сопровождается также образованием большого количества отходов, одним из основных компонентов которых является лигнин. Лигносодержащие отходы на предприятиях химико-лесотехнического комплекса не находят рационального применения и либо утилизируются путем сжигания, либо вывозятся в отвалы. Однако лигнин целесообразно рассматривать в качестве сырья для получения ценных химических продуктов, синтез которых из нефти достаточно сложен. К таким продуктам относятся ароматические оксиальдегиды – ванилин и сиреневый альдегид. Получение ароматических альдегидов является собой, пожалуй, один из немногих примеров рационального использования лигнина и лигнинсодержащих отходов химической переработки древесины [4–12]. Имеются предложения по получению ванилина из щелочного лигнина и черных сульфатных щелоков [13, 14]. Ранее была доказана техническая возможность частичного отбора черного сульфатного щелока (не более 10–15 % от общего объема щелока) для технологической переработки без нарушения процесса регенерации химикатов [15].

В настоящее время доля лиственной древесины, перерабатываемой в целлюлозно-бумажной промышленности России, составляет около 9.0 млн м³. Она перерабатывается преимущественно щелочным сульфатным способом в целлюлозу для производства бумаги и химической переработки. Высокие объемы производства (в России производится примерно 250 тыс. т целлюлозы в год) позволяют рассматривать черные сульфатные щелоки как масштабный сырьевой источник получения ароматических альдегидов (общий ресурс может составить 1400 т альдегидов в год [6]). В настоящее время доминирующее развитие получили способы окисления лигнина кислородом воздуха, как наиболее экологически безопасные в сравнении с процессом щелочного окисления лигнина нитробензолом. Последний процесс так и не получил своего промышленного воплощения именно из-за токсичности окислителя – нитробензола. Нитробензол, как известно [16, 17], является са-

мым селективным окислителем лигнина, что дает максимально возможный выход ароматических альдегидов. Поскольку кислород – менее селективный окислитель лигнина, замена им нитробензола приводит к резкому (в 2–3 раза) снижению выхода альдегидов. Поэтому применение кислорода как окислителя обязательно сопряжено с использованием катализаторов. Наибольшую эффективность в процессах окисления лигнина до альдегидов показали медь и ее соли [18]. Однако при использовании солей меди в рекомендуемых концентрациях возникают проблемы с их регенерацией. Продолжается поиск новых вариантов окисления лигнина, основанных, например, на применении нитрозо-, нитро- [19, 20] и азолигнинов [21] как заменителей нитробензола.

Одним из перспективных направлений комплексной переработки древесного сырья в целлюлозу и ароматические альдегиды при пониженных выбросах серосодержащих соединений представляется интеграция процессов низкосернистой полисульфидной варки и селективного окисления лигнина. Для повышения эффективности основных стадий процессов целесообразно использование катализаторов, которые все шире применяются при химической переработке древесины [22].

В работе обобщены результаты исследования механизма действия нового катализатора в процессе делигнификации методами спектрофотометрии и ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии, а также изучены возможности реализации схемы комплексной переработки древесины, основанной на интеграции стадий делигнификации в присутствии нового катализатора и дальнейшей переработки лигнина в ванилин и сиреневый альдегид.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектрофотометрическое определение фенольных элементов лигнина проводилось на лигнине Пеппера, полученном в токе азота [23]. Элементный состав, %: С – 62.75, Н – 5.45, зола – 2.56. Выход лигнина – 25 % от содержания в древесине. Считается, что этот препарат лигнина довольно близок по свойствам к лигнину Бьёркмана, а получение первого менее сложно.

Зависимость скорости расщепления эфирной связи лигнина в щелочи от температуры исследовали в интервале 150–180 °С с измерением скорости через каждые 10 °С. Реакцию проводили в растворе NaOH с концентрацией 2 моль/л при модуле 1:100. Такой модуль был выбран для поддержания постоянной концентрации щелочи в процессе реакции. Заданная температура в автоклаве достигалась в течение 1.5–2.0 мин. Изменяющаяся концентрация фенольных гидроксиллов регистрировалась в интервале времени 15–120 мин через каждые 15 мин. Навеску лигнина 0.015 г загружали в автоклав емкостью 5 мл и заливали 1.5 мл щелока. Воздух вытесняли аргоном и автоклав нагревали до заданной температуры с точностью ± 0.2 °С. По истечении времени из автоклава брали пробы раствора.

Черный щелок количественно переносили из автоклава в мерную колбу на 25 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Полученный раствор по 2 мл вносили в две мерные колбы на 25 мл. Объем одной колбы доводили до метки буферным раствором с pH 9, а второй – раствором NaOH 1 моль/л. Растворы заливали в кюветы 1 см и снимали спектры раствора лигнина в 1 М NaOH относительно раствора с pH 9 в диапазоне 400–260 нм. Концентрацию несопряженных фенольных элементов в лигнине определяли по оптической плотности при 300 нм. Расхождение результатов между параллельными варками не превышало 2 %.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C препаратов лигнинов регистрировали на спектрометре VXR-500S фирмы Varian при резонансной частоте 500 МГц (^1H) и 125.5 МГц (^{13}C). Методика оценки содержания атомов водорода, фенольных OH-групп и атомов водорода альдегидных групп по спектрам ЯМР ^1H описана в работе [24]. Спектры ЯМР ^{13}C получены с использованием программы IGD, подспектры первичных и третичных ($\text{CH}_3 + \text{CH}$), вторичных и четвертичных ($\text{CH}_2 + \text{C}$) атомов углерода получены по методу спинового эха с мультиплетной расфазировкой (CSE и GASPE). Релаксационная задержка составляла 2.5 с, импульс – 90°, растворитель – DMSO-d_6 . В качестве релаксанта использовали трис-ацетилацетонат хрома (0.02 моль/л). Количествен-

ные расчеты по спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C производили согласно методике, описанной в работе [24].

Сравнительные эксперименты по делигнификации древесины сосны в условиях натронного процесса без добавок, а также с добавками элементарной серы, динатриевой соли 1,4-дигидро-9,10-дигидроксиантрацена (ДДА), катализатора делигнификации (КД) проводили в автоклавах без циркуляции щелока емкостью 200 мл, помещенных в масляную баню с электрообогревом. Использовался температурный режим варки, включающий подъем температуры от 80 до 170 °С в течение 100 мин с постоянной скоростью. Соотношение жидкость / древесина составляло 4.5. Для натронных варок использовали белый щелок с расходом активной щелочи 20 % в ед. Na_2O от массы древесины. Расход элементарной серы составил 0.6 % от массы древесины, ДДА – 0.1 %, КД – 0.6 %. После варки рассчитывали выход лигноцеллюлозного продукта и степень делигнификации по методу Каппа. Относительная ошибка определения степени делигнификации целлюлозы – 2.0 ед. Каппа. Катализатор делигнификации КД получали согласно методике [25, 26].

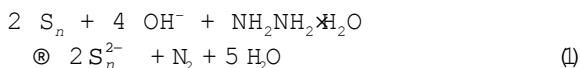
Для окисления лигнина в ароматические оксиальдегиды навеску лигнина (1.43 г) помещали в автоклав, добавляли активатор окисления – нитрозолигнин (расход нитрозолигнина 2.5 г/г лигносульфоната), заливали 37.5 мл 3 М NaOH, автоклав герметично закрывали и помещали в масляную баню, нагретую до (170 ± 2) °С, где выдерживали 3 ч при интенсивном перемешивании. По окончании процесса автоклав охлаждали, щелочную смесь фильтровали и экстрагировали бензолом. Щелочной раствор подкисляли до pH 2 и вновь трижды экстрагировали бензолом для выделения из реакционной смеси ароматических альдегидов. Экстракт сушили над Na_2SO_4 и концентрировали, после чего анализировали методом ГЖХ на хроматографе Chrom-5 с детектором по теплопроводности (длина колонки 1.2 м, носитель Хроматон N-AW-HMDS, отмытый кислотой, с 3 % ПЭГА + 1 % H_3PO_4 , температура колонок 90–250 °С (8 °С/мин), испарителя 280 °С, газ-носитель – гелий, скорость 60 мл/мин). Количественный анализ проводили по методу внутреннего

стандарта. В качестве стандарта применяли нафталин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

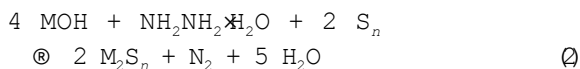
Кинетика делигнификации древесины с новым катализатором

Ранее нами был синтезирован новый эффективный катализатор делигнификации древесины – КД [3, 25–30] химическим взаимодействием гидразингидрата и элементарной серы в щелочной среде. При этом побочные процессы окисления серы полностью ингибируются и в системе сера – гидразингидрат – щелочь генерируются только полисульфид-анионы.



Избыток гидразингидрата при избытке серы способствует образованию высших полисульфидов.

Растворение серы начинается при комнатной температуре и протекает с разогревом реакционной массы. В результате растворения серы получают высококонцентрированные растворы полисульфидов: натрия, аммония и/или гидразония M_2S_n темно-красного цвета, которые стабильны при хранении в обычных условиях [31].



$M = Na, NH_2, NHHH_2$

Мы изучили кинетику расщепления б-арилалкилэфирных связей лигнина в щелочи, а также влияние температуры и катализатора на процесс расщепления. Согласно современным представлениям о структуре лигнина, фенольные гидроксилы могут образовываться при расщеплении двух видов связей: а-арилалкилэфирной в кумароновых циклах и б-арилалкилэфирной. При расщеплении кумароновых циклов образуются фенольные стильбеновые соединения [32, 33]. С помощью спектрофотометрического метода определения фенольных гидроксиллов эти фенольные соединения довольно четко дифференцируются, и их образование можно проследить отдельно

от других видов фенольных элементов лигнина. Можно полагать, что образование остальных фенольных элементов является результатом расщепления б-арилалкилэфирной связи. Среди фенольных элементов, образующихся при расщеплении б-арилалкилэфирной связи, основную долю (более 75 %) составляют несопряженные фенольные элементы, определение которых мы использовали для изучения процесса расщепления б-арилалкилэфирной связи. Для этой цели был выбран спектрофотометрический метод [34–36], который обладает рядом преимуществ по сравнению с другими известными методами определения фенольных гидроксиллов в лигнине.

Спектрофотометрический метод позволяет не только определить общее содержание фенольных элементов, но и дифференцировать их по структурному виду и кислотности. Определение можно проводить, не выделяя исследуемое вещество из раствора, что особенно важно при исследовании лигнина, поскольку всякое высаживание лигнина из раствора и последующая его очистка представляют, по существу, фракционирование. Поэтому достоверность результатов исследования в определенной степени зависит от того, насколько выделенная и очищенная фракция идентична по своим свойствам остальным фракциям.

УФ-спектры препарата лигнина Пеппера, снятые до и после щелочной обработки, представлены на рис. 1. При логарифмировании

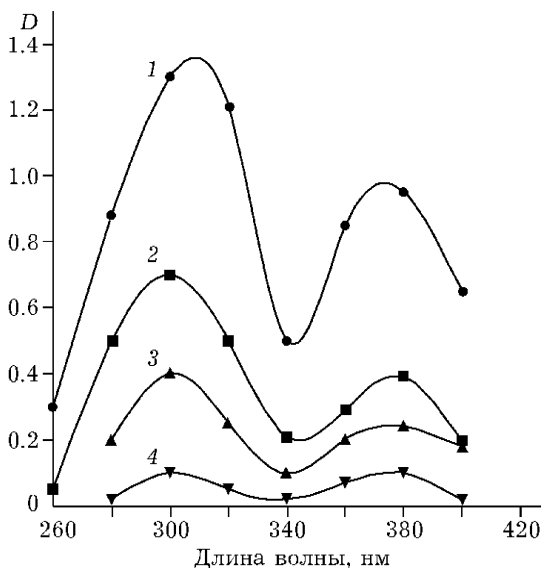


Рис. 1. УФ-спектры лигнина Пеппера после варки с КД (1), ДДА (2), без катализатора (3) и до варки (4).

скорости расщепления эфирной связи лигнина получили зависимость логарифма скорости реакции от времени, близкую к прямой (рис. 2). Аналогичные зависимости были получены при натронной варке с ДДА. Для того чтобы показать, насколько малы отклонения от прямой зависимости, проведены прямые (сплошные) линии, согласно среднему значе-

нию констант скорости реакции. Небольшое отклонение от прямой зависимости следует отнести за счет возможной неоднородности в структурных единицах лигнина, принимающих участие в реакции расщепления. Константы скорости для заданных температур находили арифметическим усреднением констант в различных точках функции логарифма скорости реакции от времени. Все полученные данные приведены в табл. 1.

Было исследовано влияние катализаторов на скорость расщепления *b*-арилэфирной связи лигнина. Анализ экспериментальных данных, представленных в табл. 1, показывает, что при добавлении в варочный щелок 0.1 % ДДА от массы абсолютно сухой древесины (а.с.д.) константа скорости расщепления *b*-эфирной связи увеличивается в 2.2 раза по сравнению с обычной натронной варкой, что связано со снижением энергии активации до 119 кДж/моль.

При использовании КД происходит дальнейшее увеличение константы скорости расщепления по сравнению с натронной варкой с добавкой ДДА (энергия активации снижается до 108 кДж/моль). При этом наибольшее увеличение скорости образования несопряженных фенольных элементов лигнина Пеппера наблюдается при более длительной щелочной обработке. Этот результат подтверждает сделанный нами ранее вывод о селективном разрыве КД *b*-эфирных связей лигнина с заблокированным фенольным гидроксильным [3]. Известно, что более легко разрываются *b*-эфирные связи в структурных единицах лигнина со свободным фенольным гидроксильным (начальный период щелочной обработки), а разрыв *b*-эфирных связей с заблокированным фенольным гидроксильным (конечный период щелочной обработки) происходит более медленно.

Реакцию расщепления *b*-арилалкилэфирной связи лигнина в щелочи следует отнести к реакциям нуклеофильного замещения у насыщенного углеродного атома. Реакции этого типа могут протекать по двум механизмам: мономолекулярному и бимолекулярному. В случае бимолекулярного замещения нуклеофильный реагент принимает участие в образовании переходного состояния (активирован-

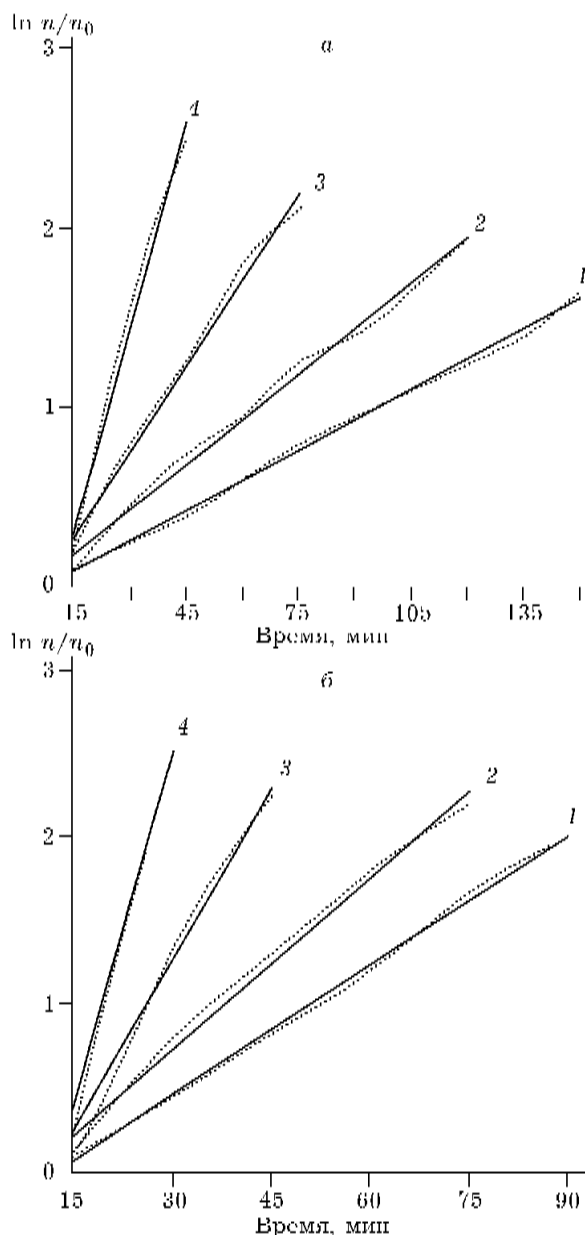


Рис. 2. Изменение относительной концентрации несопряженных фенольных элементов лигнина Пеппера в зависимости от температуры при щелочной варке (а) и при варке с КД (б) (n_0 , n – содержание несопряженных фенольных элементов лигнина до и после щелочной обработки). Температура, °С: 150 (1), 160 (2), 170 (3), 180 (4).

ТАБЛИЦА 1

Кинетические параметры реакции разрыва б-арилалкилэфирной связи лигнина Пеппера

Катализатор	Температура варки, °С	$K_c \cdot 10^4$, с ⁻¹	E_a , кДж/моль	K_a , с ⁻¹	A , с ⁻¹
–	150	1.8510	130	$5.05 \cdot 10^{-4}$	$2.14 \cdot 10^{12}$
	160	3.6840			
	170	6.9990			
	180	14.697			
ДДА	150	3.6760	119	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.85 \cdot 10^{11}$
	160	7.7200			
	170	15.440			
	180	34.121			
КД	150	4.1290	108	$1.11 \cdot 10^{-3}$	$9.30 \cdot 10^9$
	160	8.2580			
	170	16.576			
	180	36.335			

Примечание. K_c – константа скорости реакции, K_a – константа Эйринга.

ного комплекса). При этом энергия активации, как правило, меньше, чем в реакции мономолекулярного замещения.

Как следует из табл. 1, кинетические параметры реакции разрыва б-арилалкилэфирной связи в щелочной среде изменяются в присутствии каталитических добавок. Энергия активации этой реакции сравнительно невелика.

Таким образом, на основании результатов исследования кинетики процесса можно полагать, что расщепление б-арилалкилэфирной связи в щелочи протекает по бимолекулярному механизму. Добавка КД и ДДА имеет заметное влияние на скорость расщепления б-арилалкилэфирной связи в лигнине.

Количественная

¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопия лигнинов

В табл. 2 приведены данные об элементном составе препаратов лигнинов и о содержании лигнина в получаемой целлюлозе. Конечные результаты расчета количества структурных фрагментов и связей на основании спектров ЯМР ¹H и ¹³C с учетом данных элементного состава представлены в табл. 3.

Диоксанлигнин сосны. Анализ спектров ЯМР ¹H и ¹³C препарата диоксанлигнина сосны (ДЛС) показал, что его усредненная макромолекула состоит в основном из гваяцильных колец (G, G⁺) и структур, близких по типу замещения ароматического кольца

ТАБЛИЦА 2

Элементный состав препаратов лигнинов и содержание лигнина в целлюлозе

Номер образца	t*, мин	Элементный состав, %				Катализатор	Содержание лигнина Класона, %
		С	Н	S	Зола		
1	150	52.85	6.82	0	3.99	–	8.8
2	240	63.66	5.48	0	2.14	–	6.1
3	180	62.04	7.04	2.89	1.05	Полисульфидная варка	4.1
4	150	64.26	7.30	0	3.24	ДДА	4.0
5	150	60.38	5.92	2.24	3.43	КД	3.9

*Продолжительность щелочной обработки.

ТАБЛИЦА 3

Количество основных структурных звеньев, функциональных групп и связей, приходящееся на 100 ароматических колец усредненной макромолекулы лигнина и рассчитанное по формуле $N_x = 6q_x / (f_a \times 100)$, где q – доля атомов C_x в спектре ^{13}C

Звено, функциональная группа, связь	Образец лигнина						Отн. ошибка
	ДЛС	1	2	3	4	5	
G	83	87	82	83	84	72	4.2
A [†]	7	0	0	0	0	0	9.5
3,4-Диоксифенильные кольца	10	13	18	17	16	28	10.0
Замещение положений, %:							
C-2	7	16	5	6	19	–	6.4
C-5	20	43	40	43	41	19	6.4
C-6	11	0	0	0	13	–	6.4
ОН _{фен}	20	57	66	52	61	48	7.1
C=O	5–6	5	5	6	12	13	6.2
C(O)H	5–6	0	0	2	3	0	6.5
ОСН ₃	91	87	82	83	84	72	4.2
ОН _г	40	29	21	25	25	10	7.7
SCHO (a, b)	82	77	45	23	42	13	6.4
SCH ₂ O	42	38	24	37	29	13	6.4
–HC=CH–	11	19	23	24	20	28	6.7
CH(п.р., ф.к., b-1)	11	7	10	8	4	6	4.2
SC _{боковых цепей}	172	159	124	142	168	123	12,7
C _{ар} -C	46	48	62	65	67	69	6.7
C _{сар-о-с}	103	91	67	88	99	74	–
C _{ар} -O-C(O)-R	0–5	34	23	28	23	23	–
a,b-O-4	52	45	21	14	18	9	–
C _{ар} -O-CH=CH-Ar	0	0	14	1	0	0	–
4-O-5	26	6	5	23	25	21	–
C _{ар} -O-C	78	51	40	38	43	53	–
$f_a = I^{13}C_{общ} / I^{13}C_{ар}$	0.66	0.68	0.73	0.73	0.70	0.75	4.2

к 1-ацетил-2-метокси-6-гидрокси-9,9-диметилхроману (АФ и пирокатехину (3,4-диоксифенильные звенья).

На присутствие ароматических колец, замещенных по типу АФ указывают резонансные сигналы четвертичных атомов углерода ароматических колец C-3 в подспектре (C + CH₂) с химическими сдвигами (ХС) в диапазоне спектра 114–116 м.д., атомов C-5 с ХС ~ 100 м.д. и атомов ОСН₃-групп с ХС ~ 61 м.д. в подспектре (СН + СН₃) [37]. Интенсивные резонансные сигналы с ХС ^{13}C 151–154 м.д. указывают на наличие большого количества G-звеньев, связанных посредством 4–O–5 связей (C-3,5 атомы этерифицированного кольца) [38–40]. Количество звеньев G с группами а-C=O и C(O)H, ХС C-4 которых также

находятся в диапазоне 151–154 м.д., не превышает 3–4 на 100 ароматических колец (АК). О наличии 3,4-диоксифенильных структур в макромолекуле ДЛС свидетельствуют узкие резонансные сигналы с ХС ^{13}C 143 и 145–146 м.д., принадлежащие соответственно C-4 и C-3 атомам этих структур [38–40]. Боковые цепи в макромолекуле ДЛС слабоокислены. Средняя длина цепи составляет 1.72 атома углерода на АК. Количество олефиновых фрагментов Ar-CH=CH-R (R ¹ H) составляет 11/100 АК. ХС ^{13}C (–CH=NC–) находятся в диапазоне 126–134 м.д. подспектра (СН + СН₃) [39]. Степень конденсированности препарата ДЛС довольно высока: примерно в каждом втором ароматическом кольце имеется заместитель Ar или Alk (связь C_{ар}-C). Замещен-

ность звеньев G, G⁺ по положениям C-2, 5, 6 приведена в табл. 3. Общее количество атомов углерода ароматических колец, участвующих в образовании простых эфирных арилалкильных и ариларильных связей в ДЛС, составляет 103/100 АК ($C_{\text{ар-о-с}}$, см. табл. 3). Количество связей а-О-4 и б-О-4 оценили, исходя из содержания атомов углерода в диапазоне 75–94 м.д. (см. табл. 3). Количество арилалкильных простых эфирных связей рассчитывали следующим образом: $(103-52) / 2 = 25.5$. Следовательно, общее количество простых эфирных связей в макромолекуле ДЛС составляет: $52 + 25.5 = 77.5$.

Лигнины 1–5. Простые эфирные арилалкильные и ариларильные связи, фенольные ОН-группы, сложноэфирные связи. В работе [41] показано, что существует взаимосвязь между скоростью образования новых фенольных ОН-групп в макромолекуле лигнина и степенью делигнификации при различных методах щелочной варки древесины. Казалось бы, наиболее надежным параметром для оценки изменения количества эфирных связей в лигнине должно быть количество атомов углерода ароматических колец, участвующих в эфирных связях: $NC_{\text{ар-о-с}} = [(SNC_{\text{ар}}-O) - (NCH_3O) - (NOH_{\text{фен}})]$ (см. табл. 3). Однако анализ спектров ЯМР ^{13}C препаратов 1–5 показал, что суммарное количество атомов углерода ароматических колец, участвующих в образовании эфирных связей (см. табл. 3) незначительно уменьшается по сравнению с макромолекулой ДЛС. Количество фенольных ОН-групп в лигнинах 1–4 увеличилось в 2.6–3.3 раза по сравнению с ДЛС, в лигнине 5 – в 2.4 раза. Однако корреляции между увеличением содержания фенольных ОН-групп и степенью расщепления связей а,б-О-4 не наблюдается (см. табл. 3). Добавка КД приводит к самому эффективному расщеплению связей а,б-О-4, однако количество фенольных ОН-групп в лигнине 5 самое низкое; подобное можно отметить и для лигнина 3. Следовательно, нельзя делать выводы относительно степени расщепления связей а,б-О-4 в лигнинах различных способов делигнификации по содержанию фенольных ОН-групп.

Кроме того, при натронной варке без добавок и с добавкой элементной серы в процессе делигнификации образуются винилари-

ловые эфиры $C_{\text{ар}}-O-C_bH=C_aH-Ar$. Об их наличии свидетельствуют резонансные сигналы C_bH -атомов в диапазоне 140–144 м.д. подспектра ($CH + CH_3$) [39]. В подспектрах ($CH + CH_3$) лигнинов, полученных в результате делигнификации древесины сосны с ДДА, не обнаружено резонансных сигналов виниларильных эфиров. Эти данные хорошо согласуются с результатами исследований процесса делигнификации с катализаторами антрахинонного типа [42].

В спектрах ЯМР ^{13}C лигнинов 1–5 появляются интенсивные резонансные сигналы сложноэфирных групп, причем их количество в 4.3–6.3 раза превышает таковое в ДЛС. Преобладают фрагменты $C_{\text{ар}}-O-C(O)-Alk, Ar$, а не $C_{\text{ар}}-C(O)-O-Alk$, поскольку в подспектрах ($C + CH_2$) наблюдается небольшой интенсивности сигнал групп $-O-CH_2$ в диапазоне 75–71 м.д. Этот факт можно объяснить только высвобождением лигнина со структурой, отличной от структуры ДЛС, что также приводит к увеличению количества $C_{\text{ар-о-с}}$. При увеличении длительности процесса делигнификации количество сложноэфирных связей убывает.

Связи $C_{\text{ар}}-C$ (степень конденсированности препаратов лигнинов). Степень конденсированности препаратов 1–5 возрастает по сравнению с препаратом ДЛС в 1.3–1.5 раза. Анализ ХС ^{13}C в диапазонах 140–163 и 120–140 м.д. подспектра ($C + CH_2$) указывает на появление большого количества G-звеньев, замещенных по положению C-5 (резонансные сигналы с ХС $^{13}\text{C} \sim 142, 144, 147$ м.д., соответствующие C-4 и C-3 атомам, и сигналы при 125–127 м.д., принадлежащие C-5 атомам [39]). Расчет степени замещения положений C-2, 5, 6 G-звеньев, в основу которого взяли количество $CH_{\text{ар}}$ -фрагментов, показал, что в препаратах лигнинов 1–4 замещенность положений C-5 увеличивается в 2 раза по сравнению с ДЛС, а положения C-2 возрастает в 2 раза в препарате 1, в 3 раза в препарате 4 и практически не изменяется в препарате 5.

Степень конденсированности у препаратов лигнинов 2–5 близка, однако у лигнинов при варке с ДДА и с КД несколько выше, чем у лигнинов 1–3.

Это свидетельствует о том, что процессы конденсации лигнина не конкурируют с

процессами делигнификации древесной матрицы на основной стадии варки. Полученные нами результаты находятся в хорошем соответствии с результатами исследования конденсационных превращений мономерных моделей лигнина в присутствии антрахинона (АХ), где показано, что при его добавке в варочный раствор подавления конденсационных процессов не наблюдалось.

Боковые цепи. Во всех изученных в работе процессах делигнификации наблюдалось образование олефиновых фрагментов. Их количество по сравнению с ДЛС возрастает в ~2-2.5 раза (ХС ¹³С фрагментов -СН=СН- находятся в области 136-122 м.д.; -О-СН=СН- в области 141-145 м.д. [38-40] подспектра (СН + СН₃)).

Особо следует сказать о длине окисленной боковой цепи в выделенных препаратах лигнина. В целом сумма атомов углерода боковых цепей, как связанных с атомами кислорода (С=О, С(О)Н, С(О)ОН, С(О)О, СНО, SCH₂O), так и не связанных с ними (СН, СН₂, СН₃), уменьшается в процессе делигнификации древесины сосны в 1.7-4.8 раза. Наибольшее количество связей С-С боковых цепей разрушается при варке с КД (см. табл. 3).

Функциональные группы. Содержание альдегидных групп в лигнинах уменьшается в процессе каталитической делигнификации. Количество алифатических ОН_г-групп в лигнинах снижается в 1.6-4 раза по сравнению с ДЛС.

Количество метоксильных групп в лигнинах 1-4 незначительно уменьшается по сравнению с исходным в ДЛС за счет удаления структуры Аϕ. Следовательно, деметилирования ароматических колец G, Gϕ высокомолекулярной составляющей лигнина в опытах 1-4 не происходит. Однако при добавлении КД наблюдается существенное уменьшение содержания ОСН₃-групп.

Таким образом, анализ химической структуры лигнинов щелочных способов делигнификации позволяет нам более наглядно на количественном уровне представить вклад реакций деградации макромолекулы лигнина (табл. 4).

Анализ количественных спектров ЯМР ¹Н и ¹³С лигнинов, выделенных в процессах щелочной делигнификации древесины сосны,

ТАБЛИЦА 4

Доля связей, расщепившихся на основной стадии делигнификации древесины сосны для образцов 2-5, по сравнению с ДЛС, %

Тип связи	Образец лигнина			
	2	3	4	5
a,b-O-4	60	73	65	83
4-O-5	77	6	0	19
C _{ар} -OC(O)-R*	32	18	32	32
C _b -C _g	43	12	38	70

* Относительно количества сложноэфирных групп в лигнине 1.

показал, что в случае образцов 2 и 4 делигнификация происходит в результате активной фрагментации макромолекулы лигнина за счет реакций расщепления алкиларильных простых эфирных и сложноэфирных связей и -С-С- связей боковых цепей, в случае образца 3 - в основном за счет расщепления простых эфирных связей a-O-4 и b-O-4 и в меньшей степени за счет расщепления С-С боковых цепей и сложноэфирных связей. Варка с КД (образец 5) способствует более глубокому и эффективному расщеплению связей a-O-4, b-O-4, 4-O-5 и связей С-С боковых цепей, чем варка с АХ. При всех способах делигнификации образуются олефиновые фрагменты, уменьшается содержание метоксильных групп, однако при варке с КД эти процессы выражены наиболее сильно. Показано, что количество фенольных ОН-групп в лигнинах не является показателем степени расщепления связей a,b-O-4, а реакции вторичной конденсации фрагментов лигнина не составляют конкуренции реакциям делигнификации на основной стадии процесса.

На основе данных ЯМР-спектроскопии можно предложить схему деструкции лигнина в присутствии КД (схема 1).

Оценка эффективности процесса переработки древесины методом каталитической делигнификации

Оценку эффективности использования КД проводили в условиях щелочных варок хвойных пород древесины, так как именно у хвойной древесины процесс делигнификации протекает с наибольшими затруднениями. Были

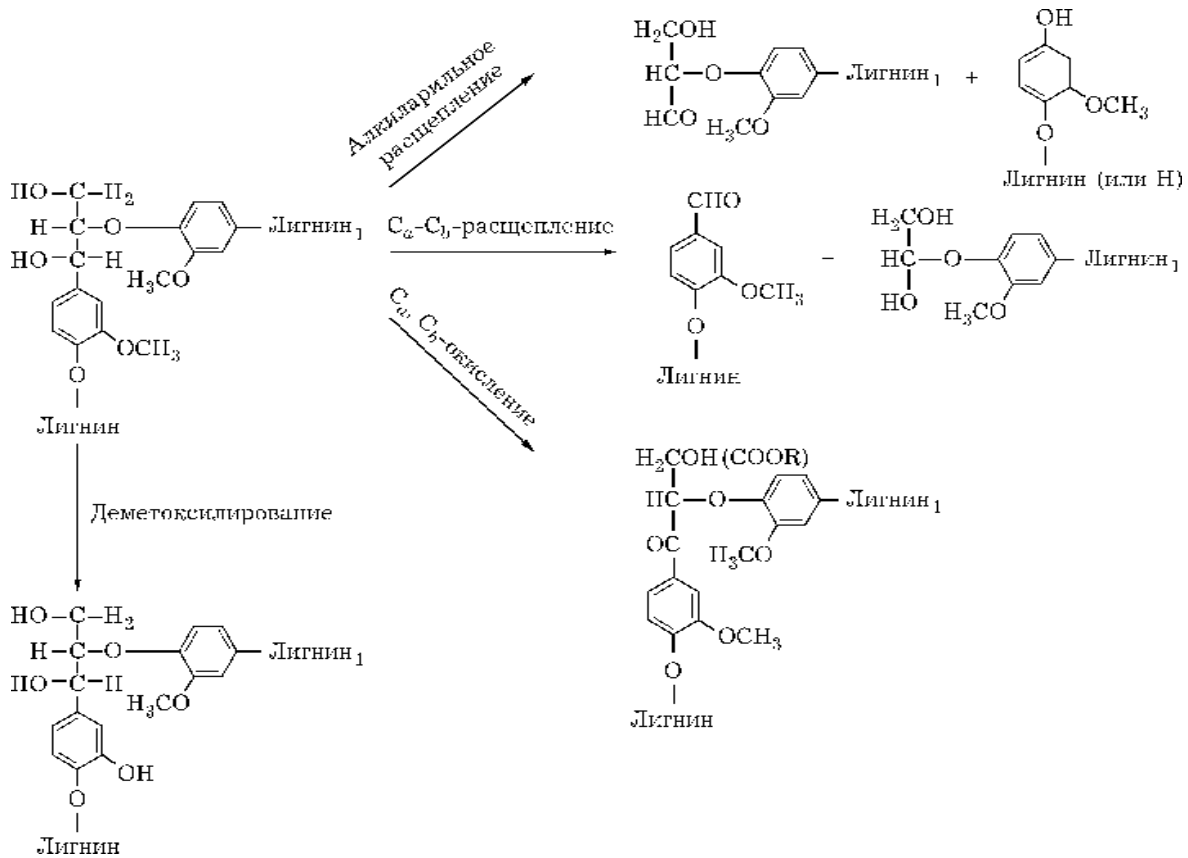


Схема 1.

проведены сравнительные варки древесины сосны в условиях традиционной низкосернистой полисульфидной делигнификации и щелочной с добавкой КД.

Из результатов, представленных в табл. 5, видно, что при каталитической делигнификации с КД происходит заметное ускорение процесса по сравнению с традиционным полисульфидным способом получения целлюлозы (степень делигнификации достигает 21–30 ед. Каппа, при этом выход целлюлозы остается практически на том уровне, что и при полисульфидной варке (44–47 %)).

Исследование влияния расхода КД на процесс удаления лигнина при обычной щелочной

варке и щелочной варке с добавкой катализатора ДДА показало (табл. 6), что наиболее оптимально содержание КД до 1.0 %. При дальнейшем его увеличении селективность процесса возрастает в меньшей степени (рис. 3).

Существенный эффект влияния КД наблюдается и при его использовании совместно с ДДА. При такой модификации достигается дополнительное снижение содержания остаточного лигнина в целлюлозе при увеличении ее выхода на 1.0–1.5 %, что ведет к повышению селективности процесса (щелочная варка с КД + ДДА) от 3.9 до 4.6 отн. ед.

Важной проблемой, которая требует решения, является удаление остаточного лигни-

ТАБЛИЦА 5

Зависимость выхода целлюлозы и степени делигнификации древесины сосны от присутствия каталитических добавок

Показатель	Полисульфидная делигнификация			Делигнификация в присутствии КД		
	90	150	210	90	150	210
Время процесса, мин	90	150	210	90	150	210
Выход целлюлозы, %	47.7	44.6	42.0	46.7	45.5	43.7
Степень делигнификации, ед. Каппа	63	47	26	56	30	21

ТАБЛИЦА 6

Сопоставление показателей щелочной варки древесины сосны

Показатель	без ДДА					с ДДА				
	0	0.3	0.6	1.0	2.0	0	0.3	0.6	1.0	2.0
Расход КД, %	0	0.3	0.6	1.0	2.0	0	0.3	0.6	1.0	2.0
Выход целлюлозы, %	49.8	46.8	45.5	43.8	42.3	45.7	45.3	44.1	43.2	43.1
Содержание лигнина										
Класона, %	8.7	4.8	3.8	3.5	2.9	4.3	4.2	3.6	3.4	2.8
Селективность, отн. ед.	2.8	3.7	4.0	4.3	4.5	3.9	4.4	4.4	4.4	4.6

на из древесины на конечной стадии процесса делигнификации. Ранее мы обнаружили селективное действие КД на процесс разрыва b-0-4 простых эфирных связей в структурных фрагментах изолированного лигнина Пеппера с этерифицированными фенольными гидроксильными (см. табл. 1). Разрушение подобных структур протекает именно на стадии остаточной делигнификации.

Изучение удаления остаточного лигнина на второй стадии процесса делигнификации при варке щепы сосны с добавкой КД показало (табл. 7), что на втором кинетическом участке скорость удаления лигнина в присутствии КД в 1.3-1.4 раза выше по сравнению с традиционными щелочными процессами и достигает $8.0 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Селективность процесса максимальна. Константы скорости для щелочных варок как в присутствии, так и в отсутствие ДДА составляют $5.6-5.9 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Скорость растворения полисахаридов на втором кинетическом участке при различных

способах варки остается на одном уровне и равна $7.0-7.2 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$.

Следовательно, с точки зрения ускорения делигнификации варка с КД на стадии остаточной делигнификации более эффективна по сравнению с традиционными способами. Применение КД позволяет удалять остаточный лигнин, не затрагивая углеводную компоненту целлюлозы.

Таким образом, экспериментальная оценка эффективности действия КД показала, что этот катализатор ускоряет процесс делигнификации при различных щелочных способах получения целлюлозы. По степени эффективности КД превосходит известный катализатор ДДА [3], при этом простота (используются широко известные и дешевые реагенты для синтеза) и экологическая чистота процесса получения самого КД (отсутствуют вредные стоки и газовые выбросы в атмосферу) делают его более привлекательным для промышленного использования.

Предлагаемый процесс, основанный на применении нового катализатора делигнификации древесного сырья (КД), может стать альтернативой существующим сульфатным процессам получения целлюлозы. Использо-

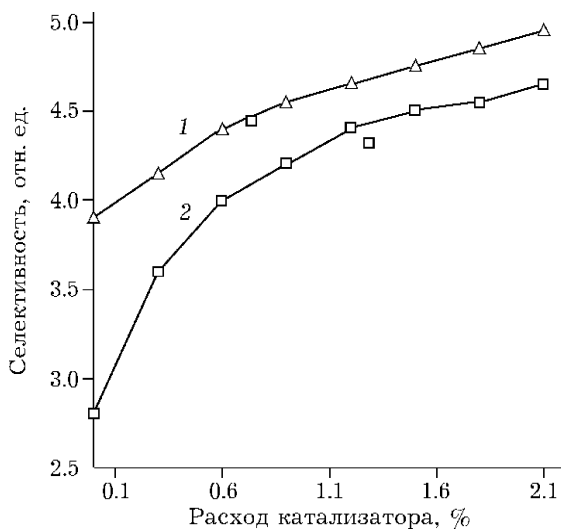


Рис. 3. Зависимость селективности процесса делигнификации от расхода КД (1) и ДДА (2).

ТАБЛИЦА 7

Константы скорости процесса делигнификации древесины сосны

Показатель	С добавками		Без добавок
	ДДА	КД	
Константа скорости, мин^{-1} :			
делигнификации	5.9×10^{-3}	8.0×10^{-3}	5.6×10^{-3}
растворения полисахаридов	7.0×10^{-4}	7.0×10^{-4}	7.2×10^{-4}
Селективность, отн. ед.			
	9.4	11.3	6.8

вание КД при низкосернистой полисульфидной варке с сульфидностью варочного щелока до 15 % приведет к существенному снижению экологической нагрузки в районах размещения целлюлозно-бумажных предприятий (газовые выбросы ММ в атмосферу снизятся на 53 %, ДМДС – на 69 %, сероводорода – на 75 %). При этом получаемая целлюлоза по выходу, степени делигнификации (см. табл. 5, 6) и механическим показателям соответствует современным требованиям [2, 3, 30].

Комплексная переработка древесного сырья в целлюлозу и ароматические оксиальдегиды

Для создания экологически уравновешенной технологии комплексной переработки древесного сырья в целлюлозу и получения химических продуктов из лигнина целесообразно осуществить интеграцию процессов каталитической делигнификации с малой сульфидностью варочного раствора и селективного окисления лигнинной составляющей древесины в ароматические альдегиды. Высокий выход ароматических альдегидов был достигнут при окислении лигнинов молекулярным кислородом в присутствии промоторов. В табл. 8 сопоставлены данные по выходу ароматических альдегидов в различных процессах окисления лигнинов.

При щелочном нитробензольном окислении древесины березы и лигносульфонатов выход альдегидов составил 51.0 и 23.8 % соответственно. При окислении в тех же условиях с использованием кислорода при давлении 1.0 МПа выход альдегидов значительно меньше (7.0 и

13.3 % соответственно). Увеличение давления кислорода в два раза (до 2.0 МПа) повышает выход альдегидов при окислении древесины березы до 25.0 %. Проведение же процесса окисления березы в присутствии нитрозолигнина позволяет достичь выхода 25.1 % при давлении кислорода вдвое ниже (1.0 МПа). Аналогичные результаты получены при окислении лигносульфонатов. При окислительном гидролизе КБЖ в присутствии нитрозолигнина выход ванилина возрастает примерно в два раза (с 13.3 до 26.9 %) и сопоставим с выходом в процессе нитробензольного окисления. Столь высокие результаты целенаправленного расщепления лигнина, возможно, объясняются протеканием реакций сопряженного окисления лигнина. Необходимо отметить, что использованный нитрозолигнин может быть применен в качестве окислителя лигносульфонатов и в отсутствие кислорода, поскольку бескислородное окисление позволяет получить достаточно высокий выход ванилина (20.2 %).

Таким образом, применение модифицированного лигнина (МЛ) в качестве компонента окислительной системы $O_2 + МЛ + лигнин$ в процессах получения ароматических альдегидов из лигнина представляется перспективным.

На основе полученных результатов предложена схема комплексной переработки древесины (рис. 4). Она включает процессы каталитической делигнификации с получением чистой целлюлозы с требуемыми характеристиками, окисления лигнина и выделения ароматических оксиальдегидов.

ТАБЛИЦА 8

Выход ароматических альдегидов (АА) в различных процессах окисления лигнинов

Окислительная система	Сырье	Выход АА, %
Нитролигнин из сульфатного лигнина + O_2 (1.0 МПа)	Береза	25.1/51.0**
Щелочной гидролиз + O_2 (1.0 МПа)	»	7.0
Щелочной гидролиз + $2O_2$ (2.0 МПа)	»	25.0
Щелочной гидролиз	КБЖ*	3.4/23.8**
Нитрозолигнин из сульфатного лигнина	КБЖ	20.2
Нитрозолигнин + O_2 (1.0 МПа)	КБЖ	26.9
Щелочной гидролиз + O_2 (1.0 МПа)	КБЖ	13.3

*Товарный концентрат жидкого лигносульфоната.

**Окисление нитробензолом.

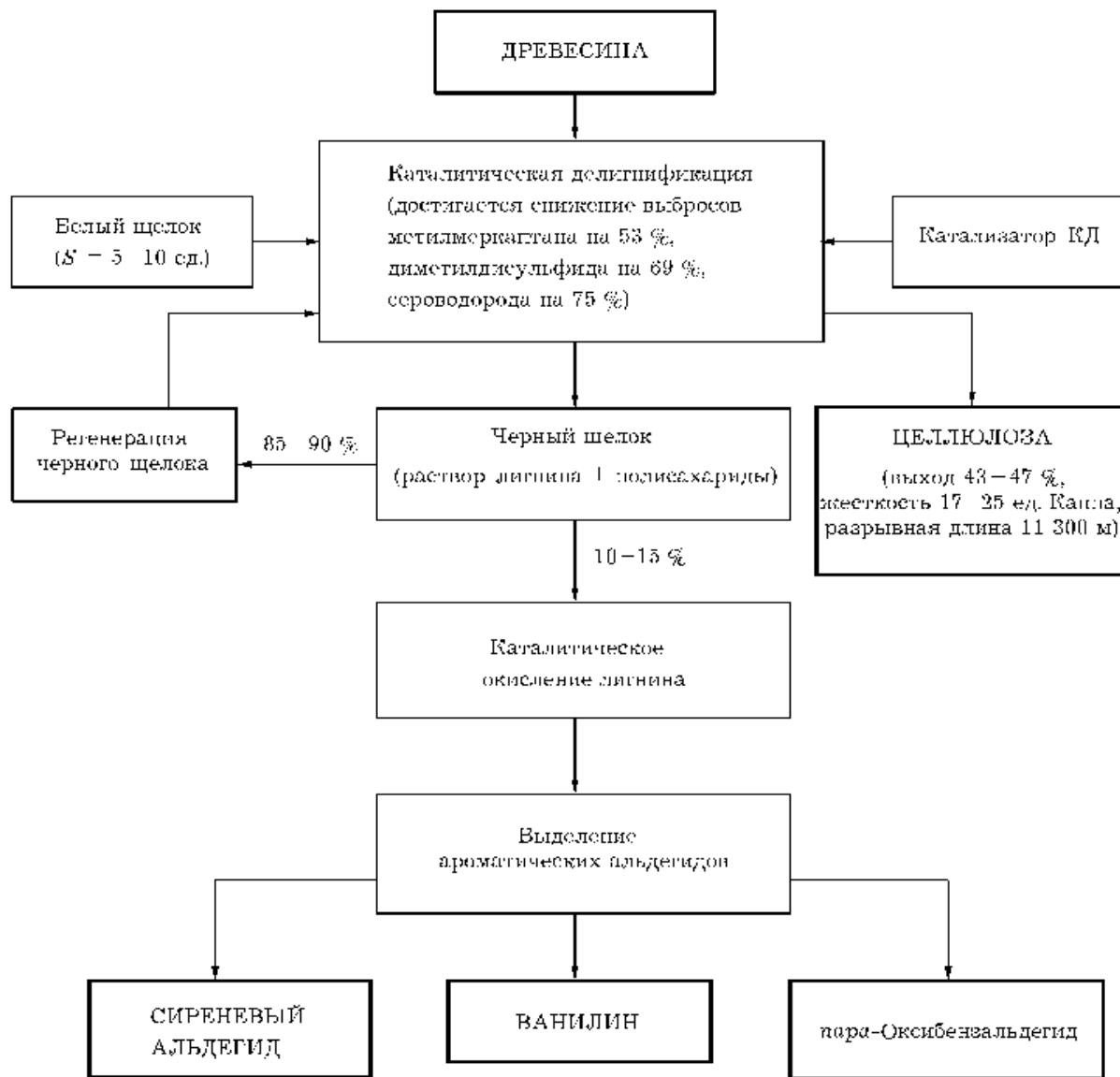


Рис. 4. Схема каталитической переработки растительного сырья в целлюлозу и ароматические оксиальдегиды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Б. Н. Кузнецов, М. Л. Щипко, С. А. Кузнецова, В. Е. Тарабанько, Новые подходы в переработке твердого органического сырья, изд. Ин-та химии и хим. технологии СО РАН, Красноярск, 1991.
- 2 А. П. Драчев, Т. Ф. Личутина, Р. Ф. Макина, В сб.: Целлюлоза, бумага, картон: Экспресс-информация, ВНИИЭИлеспром, Москва, 1990, вып. 10, с. 10.
- 3 И. А. Козлов, Исследование кинетики и механизма щелочной каталитической делигнификации древесины: Дис. ... канд. хим. наук, Красноярск, 1997.
- 4 В. Н. Кузнецов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 6 (1998) 383.
- 5 В. Е. Тарабанько, А. В. Кудряшов, Б. Н. Кузнецов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2 (1995) 375.
- 6 В. Е. Тарабанько, Н. В. Коропачинская, А. В. Кудряшов и др., *Химия растительного сырья*, 3 (1998) 59.
- 7 А. Ф. Гоготов, *Там же*, 2 (1999) 73.
- 8 А. Ф. Гоготов, В.А. Бабкин, *Химия в интересах устойчивого развития*, 2, 2-3 (1994) 597.
- 9 В. Е. Тарабанько, Н. М. Иванченко, Б. Н. Кузнецов и др., *Химия растительного сырья*, 2 (1997) 4.
- 10 В. И. Мосягин, Вторичные ресурсы целлюлозно-бумажной и гидролизной промышленности, Наука, Москва, 1987.
- 11 P. L. Soni, Gaur Bibha, *J. Sci. and Ind. Res.*, 11 (1984) 589.
- 12 В. Е. Тарабанько, Н.М. Иванченко, В.Н. Кузнецов и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 4, 4-5 (1996) 405.
- 13 T. M. Saleh and H. Fald Mohammed, *Ind. Pulp and Paper J.*, 6(30) (1976) 3.
- 14 D. K. Bhartia and N. Veeramani, *Ibid.*, 29 (1975) 6.
- 15 Н. Н. Шорыгина, Т. Я. Кефели, В сб.: Выделение и использование лигнина черных сульфатных щелоков, Москва -Ленинград, 1945, с. 172.
- 16 К. В. Сарканен, К. Х. Людвиг, Лигнины: Структура, свойства и реакции: Пер. с англ., Лесн. пром-сть, Москва, 1975.

- 17 Ф. Э. Браунс, Д. А. Браунс, *Химия лигнина: Пер. с англ.*, Лесн. пром-сть, Москва, 1964.
- 18 V. E. Tarabanko, N. A. Fomova, V. N. Kuznetsov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1 (1995) 161.
- 19 Н. И. Вольнкин, А.с. 91573 СССР, 1950.
- 20 Н. И. Вольнкин, А.с. 92609 СССР, 1950.
- 21 А. Ф. Гоготов, Т. И. Маковская, В. А. Бабкин, Пат. 2117655 РФ, 1998.
- 22 Б. Н. Кузнецов, *Катализ химических превращений угля и биомассы*, Наука, Новосибирск, 1990.
- 23 В. Leopold, *Acta Chem. Scand.*, 4 (1950) 1523.
- 24 L. V. Kanitskaya, A. V. Rokhin, D. F. Kushnarev and G. A. Kalabin, *Polymer Science Ser. A*, 39(6) (1997) 634.
- 25 И. А. Козлов, В. В. Вершаль, В. А. Бабкин, Э. Н. Дерягина, *Химия в интересах устойчивого развития*, 4, 4-5 (1996) 299.
- 26 И. А. Козлов, А. Н. Заказов, В. А. Бабкин и др., Пат. 2104353 РФ, 1998.
- 27 И. А. Козлов, В. В. Вершаль, А. Н. Заказов и др., Пат. 2104354 РФ, 1998.
- 28 И. А. Козлов, Б. Н. Кузнецов, В. А. Бабкин и др., Пат. 2151228 РФ, 2000.
- 29 И. А. Козлов, Б. Н. Кузнецов, В. А. Бабкин и др., Пат. 2151229 РФ, 2000.
- 30 I. A. Kozlov, V. N. Kuznetsov, V. A. Babkin, Proc. 4th Intern. Symp. Catal. and Thermochem. Conversions of Natural Organ. Polym., Krasnoyarsk, Russia, 2000, p. 194.
- 31 Э. Н. Дерягина, И. А. Козлов, В. А. Бабкин и др., *Журн. общ. химии*, 8(66) (1996) 1279.
- 32 В. Leopold, *Acta Chem. Scand.*, 4 (1950) 1523.
- 33 J. Gierer and I. Noren, *Ibid.*, 16 (1962) 1713.
- 34 J. Gierer, B. Lenz and N. H. Wallin, *TAPPI*, 7 (1965) 402.
- 35 G. Aulin-Erdtman, *Svensk papperstidn.*, 8 (1953) 285.
- 36 O. Goldshmid, *Analyt. Chem.*, 26 (1954) 1421.
- 37 A. Patra and P. K. Mukhopadhyay, *J. Ind. Chem. Soc.*, 60(3) (1983) 256.
- 38 M. Drummond, M. Aoyama, C.-L. Chen, and D. Robert, *J. Wood Chem. and Technol.*, 9(4) (1989) 421.
- 39 K. P. Kringstadt and R. Morck, *Holzforsch.*, 37(5) (1983) 237.
- 40 H.-D. Ludemann and H. Nimz, *Macromol. Chem.*, 175(8) (1974) 2393.
- 41 E. Evstigneev, H. Maiorova and A. Platonov, *TAPPI*, 72(5) (1992) 177.
- 42 A. M. Croucher, J. A. Leoyd and K. Nishi, Proc. 8th Intern. Symp. Wood and Pulping Chem., Finland, 1995, p. 201.